






**DESALKALISIERTES TAFELGLAS UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG****Publication number:** DE3741031**Publication date:** 1988-06-09**Inventor:** HECQ ANDRE (BE); DUPONT CAMILLE (BE); BAELEN KAREL VAN (BE)**Applicant:** GLAVERBEL (BE)**Classification:****- international:** **C03C23/00; C03C21/00; C03C23/00; C03C21/00;**  
(IPC1-7): C03B32/00; C03C4/00; C03C15/00;  
C03C17/00; C03C17/06**- European:** C03C21/00**Application number:** DE19873741031 19871203**Priority number(s):** GB19860029042 19861204**Also published as:** US5093196 (A1)  
 NL8702840 (A)  
 LU87055 (A)  
 JP63159238 (A)  
 GB2199318 (A)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for DE3741031

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
04.12.86 GB 29042/86

⑦1 Anmelder:  
Glaverbel, Brüssel/Bruxelles, BE

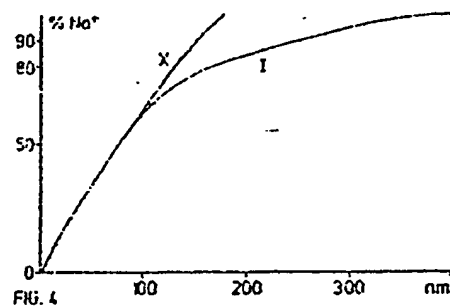
⑦4 Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Hecq, André, Nalennes, BE; Dupont, Camille,  
Courcelles, BE; Baelen, Karel van, Mol, BE

⑤4 Desalkalisiertes Tafelglas und Verfahren zu dessen Herstellung

Desalkalisiertes Tafelglas wird angegeben, bei dem das Glas in solcher Weise desalkalisiert ist, daß über mindestens einen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% der maximalen Natriumionenkonzentration des Glases beträgt, mindestens das 2fache der Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt, und daß die Natriumionenkonzentration bei einer Tiefe von 50 nm nicht mehr als 50% dieser maximalen Konzentration beträgt. Zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung solchen Glases wird das Glas stufenweise desalkalisiert. In einer ersten Stufe wird das Glas dadurch desalkalisiert, daß es mit saurem Gas eines Desalkalisierungsmediums während einer Zeitspanne von mindestens 1 min in Kontakt gebracht wird, während sich das Glas bei einer Temperatur von über 400°C befindet, und in einer nachfolgenden Stufe wird das auf diese Weise desalkalisierte Glas weiter dadurch desalkalisiert, daß es mit saurem Gas eines Desalkalisierungsmediums mindestens 3 min lang in Kontakt gebracht wird, während die Temperatur des Glases mindestens 50°C unterhalb der Temperatur oder der minimalen Temperatur des Glases während der vorausgegangenen Stufe liegt und zwischen 400 und 250°C beträgt.

Ein solches Glas ist besonders geeignet zur Einarbeitung in Produkte, die beschichtete Glastafeln, wie Spiegel, umfassen.



1. Desalkalisiertes Tafelglas, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
über mindestens einen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration  
90% der maximalen Natriumionenkonzentration des Glases beträgt, mindestens das Zweifache der Tiefe  
ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt, und  
die Natriumionenkonzentration bei einer Tiefe von 50 nm nicht mehr als 50% dieser maximalen Konzentra-  
tion beträgt.
2. Glas nach Anspruch 1, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der  
die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt, mindestens das 2,1fache der  
Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt.
3. Glas nach Anspruch 2, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der  
die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt, mindestens das 2,5fache der  
Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt.
4. Glas nach Anspruch 3, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der  
die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt, mindestens das 3fache der  
Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt.
5. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des  
Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt,  
mindestens das 1,2fache der Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 80% dieser maximalen  
Konzentration beträgt.
6. Glas nach Anspruch 5, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der  
die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt, mindestens das 1,3fache der  
Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 80% dieser maximalen Konzentration beträgt.
7. Glas nach Anspruch 6, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der  
die Natriumionenkonzentration 90% dieser maximalen Konzentration beträgt, mindestens das 1,5fache der  
Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 80% dieser maximalen Konzentration beträgt.
8. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem über mindestens diesen Teil der Oberfläche des  
Glases die Natriumionenkonzentration bei einer Tiefe von 25 nm höchstens 30% dieser maximalen Kon-  
zentration des Glases beträgt.
9. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem dieses Glas desalkalisiertes Soda-Kalkglas ist.
10. Glas nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Glas einen Überzug trägt.
11. Glas nach Anspruch 10, bei dem dieses Glas einen Spiegel bildet.
12. Verfahren zur Herstellung von desalkalisiertem Tafelglas, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Glas  
stufenweise desalkalisiert, wobei in einer ersten Stufe das Glas dadurch desalkalisiert wird, daß es mit  
saurem Gas eines Desalkalisierungsmediums während einer Zeitspanne von mindestens 1 min in Kontakt  
gebracht wird, während sich das Glas bei einer Temperatur von über 400°C befindet, und in einer nachfol-  
genden Stufe das auf diese Weise desalkalisierte Glas weiter dadurch desalkalisiert wird, daß es mit saurem  
Gas eines Desalkalisierungsmediums mindestens 3 min lang in Kontakt gebracht wird, während die Tempe-  
ratur des Glases mindestens 50°C unterhalb der Temperatur oder der Minimaltemperatur des Glases  
während der ersten Stufe liegt und zwischen 400 und 250°C beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die maximale Temperatur des Glases während der ersten Stufe  
unterhalb 500°C liegt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem die maximale Temperatur des Glases während der ersten  
Stufe oberhalb 450°C liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem in der nachfolgenden Stufe das Glas dem  
Desalkalisierungsmedium während einer Zeitspanne exponiert wird, während welcher seiner Temperatur  
zwischen 375 und 300°C liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, bei dem in der nachfolgenden Stufe das Glas dem  
Desalkalisierungsmedium während einer Zeitspanne von mindestens 3 min exponiert wird, während wel-  
cher seiner Temperatur unterhalb 350°C liegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, bei dem in der nachfolgenden Stufe das Glas dem  
Desalkalisierungsmedium während einer Zeitspanne exponiert wird, während welcher seine Temperatur  
unterhalb 300°C liegt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, bei dem das Glas allmählich gekühlt oder abkühlen  
gelassen wird von seiner maximalen Temperatur während der ersten Stufe bis zum Ende der nachfolgenden  
Stufe.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, bei dem das Glas dem Desalkalisierungsmedium vom  
Beginn der ersten Stufe bis zum Ende der nachfolgenden Stufe kontinuierlich exponiert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 19, bei dem das in der nachfolgenden Stufe verwendete  
saure Gas das gleiche saure Gas wie das in der ersten Stufe verwendete Gas ist, jedoch in einem konzen-  
trierteren Desalkalisierungsmedium vorliegt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, bei dem das saure Gas Schwefeltrioxid umfaßt.
22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Schwefeltrioxid in das Desalkalisierungsmedium dadurch  
eingeleitet wird, das Schwefeldioxid über einen oxidationsfördernden Katalysator unter oxidierenden Be-  
dingungen geleitet wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem Vanadiumpentoxid als Katalysator verwendet wird.
24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, bei dem Schwefeldioxid über einen solchen oxidationsfördernden

Katalysator in solcher Weise geleitet wird, daß die Oxidation bei einer Temperatur von mindestens 400°C stattfindet.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, bei dem Schwefeldioxid über einen solchen oxidationsfördernden Katalysator im Gemisch mit einem Überschuß an Luft geleitet wird, wobei die Luft in einer Menge vorliegt, die mindestens das Dreifache derjenigen beträgt, die stöchiometrisch für die vollständige Oxidation des Schwefeldioxids notwendig ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, bei dem das saure Gas eine organische Fluorverbindung umfaßt, die sich bei der Temperatur des Glases im Bereich, wo es eingespeist wird, unter Freisetzung von Fluorionen zersetzt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 26, bei dem die Zeitspanne, zwischen der das Glas dem Desalkalisierungsmedium das erste und letzte Mal ausgesetzt wird, mindestens 10 min beträgt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 27, bei dem das Glas ein Soda-Kalkglas ist.

29. Desalkalisiertes Tafelglas, herstellbar nach einem der Ansprüche 12 bis 28.

30. Produkt, das gebildet ist durch Aufbringung eines Überzugs auf eine Tafel aus desalkaisiertem Glas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und 29.

31. Produkt, das eine Tafel aus desalkaisiertem Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 29 und 30 umfaßt.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft desalkalisiertes Tafelglas und sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von desalkalisiertem Tafelglas gemäß den Patentansprüchen.

Es ist bekannt, daß Glas, insbesondere normales Soda-Kalkglas, wetterempfindlich ist, wennes schlechten Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist. Insbesondere dann, wenn Tafeln aus normalem Soda-Kalkglas einer warmen, feuchten, windstillen Atmosphäre ausgesetzt sind, erleiden Natriumionen an der Oberfläche des Glases einen hydrolytischen Angriff und dies führt zu einer Störung der Lichtdurchlässigkeitseigenschaften des Glases. Das Problem ist besonders akut während der Lagerung (insbesondere in heißen Ländern) und beim Transport (insbesondere auf dem Seeweg) von gestapelten Glastafeln. Unter gewissen Umständen kann sogar eine Reaktion zwischen einander berührenden Tafeln erfolgen, was dazu führt, daß diese fest aneinander gebunden werden. In jüngster Zeit zeigte es sich auch, daß natriumreiches Glas, das zum Verkleiden von Flüssigkristall-Schauobjekten verwendet wird, eine vorzeitige Zerstörung der Schaustücke durch Natriumvergiftung bewirken kann. Ferner gibt es viele Überzüge, die auf Glas für verschiedene Verwendungszwecke aufgebracht werden können und es zeigte sich, daß die Verwendung von natriumreichem Glas in vielen beschichteten Glasprodukten bestimmte Nachteile mit sich bringt. Es wurde gefunden, daß wegen des Vorliegens von hohen Mengen an Natriumionen, wie sie z. B. in gewöhnlichem Soda-Kalkglas anzutreffen sind, derartige Überzüge am Glas bisweilen ungenügend haften und daß die Alterungseigenschaften der beschichteten Produkte nicht so gut sind, wie sie sein sollten. Es wurde ferner gefunden, das das Vorliegen von Natriumionen zur Begünstigung der Schleierbildung im beschichteten Produkt tendiert, was besonders nachteilig bei transparenten Produkten ist, die zum Zwecke des Glanzes Verwendung finden.

Es wurden verschiedene Lösungen zur Überwindung dieses Problems angeregt. So wurde die Verwendung von Glas einer speziell alkaliarmen Zusammensetzung vorgeschlagen. Dies bringt Schwierigkeiten bei der Herstellung, obwohl es für Spezialprodukte gerechtfertigt sein kann. Außerdem trägt es erheblich zu den Kosten des Glases bei. Eine weitere Anregung war die, einen für Natrium undurchlässigen Überzug aus Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) auf normales Soda-Kalkglas aufzubringen, doch ist dies ebenfalls ziemlich teuer.

Es wurde auch vorgeschlagen, Tafeln aus normalem Soda-Kalkglas herzustellen und die Tafeln dann einer Behandlung zu unterwerfen, die zur Bildung von desalkaisiertem Glas führt. So schlägt z. B. zur Herstellung von Spiegeln die GB-PS 29 43 91 die Verwendung eines Glühofens vor, um polierte Flachglastafeln bis zum Temperungspunkt wiederzuerhitzen und danach die Tafeln der Wirkung eines saueren Gases zu unterwerfen. In den Beispielen werden fertige Glastafeln auf 600°C wiedererhitzt und einer Schwefeldioxid enthaltenden Atmosphäre etwa 30 min lang exponiert. Relativ niedrige Temperaturbehandlungen sind ebenfalls bekannt.

Solche Behandlungen führen zu einem Verschwinden des Alkaliionengehalts in einer dünnen Oberflächenschicht des Glases. Typische derartige Behandlungen werden in solcher Weise durchgeführt, daß die Natriumionenkonzentration in einer Tiefe von einigen hundert Nanometern durch die Behandlung unbeeinflusst ist. Bequemerweise wird die Natriumionenkonzentration auf den Natriumgehalt des Glases vor irgendeiner Desalkalisierungsbehandlung bezogen. So kann für ein typisches Soda-Kalkglas eine Natriumionenkonzentration von 100% einem Natriumgehalt von 12 bis 14% (oder ähnlichen Werten), berechnet als Gewichtsprozent  $\text{Na}_2\text{O}$  des Glases entsprechen. Die Natriumionenkonzentration bei verschiedenen Tiefen in der Oberflächenschicht des Glases kann in üblicher Weise durch eine Protonenbeschußtechnik analysiert werden, die in der Umwandlung von  $^{23}\text{Na}$  in  $^{20}\text{Ne}$  unter Entwicklung eines alpha-Teilchens resultiert. Durch Messung von Proton und Resonanzenergien und alpha-Teilchen Emission ist es möglich, die Natriumionenkonzentration bei jeder Tiefe unterhalb der Oberfläche mit einer Auflösung von 15 nm abzuleiten und die Ergebnisse können graphisch aufgetragen werden unter Erzielung einer stufenförmigen Kurve von Natriumionenkonzentration gegen Tiefe unterhalb der Oberfläche. Wenn diese stufenförmige Kurve abgeglichen wird (vgl. die Kurven X in den Fig. 4 und 5), ist ersichtlich, daß die Natriumionenkonzentration mit der Tiefe in fast linearer Weise ansteigt von einer angenommenen Null-Natriumionenkonzentration an der Oberfläche bis die 90%-Natriumionenkonzentrationstiefe erreicht ist, worauf die aufgetragene Kurve asymptotisch bis zu 100%-Natriumionenkonzentration hinaufgeht. Wäre dieser Kurvenlauf genau linear, so wäre die 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe 0,56 der 90%-Tiefe. Tatsächlich sind Werte des 0,51 — 0,54fachen der 90%-Natriumionenkonzentrationstiefe von bekannten desalkaisierten Gläsern und für solche bekannten Gläser sind die Formen der Kurven von Natriumionenkonzentration

gegen Tiefe durchwegs praktisch ähnlich.

Es ist einleuchtend, daß der resultierende desalkalisierte Zustand der Glasoberfläche instabil ist, da Natriumionen dazu tendieren, von den tiefen Bereichen des Glases zur Oberfläche zu wandern, um dort eine Ionenteilchenverteilung wieder herzustellen, die derjenigen des Ionengleichgewichts innerhalb der gesamten Masse des Glases nahekommt. Es ist leicht einzusehen, daß es verschiedene Faktoren sind, die für die Zeit ausschlaggebend sind, die gebraucht wird, um ein derartiges Gleichgewicht praktisch vollständig wieder herzustellen und zu den wichtigsten dieser Faktoren gehören die Temperatur des Glases und das Ausmaß, bis zu welchem die Natriumionenkonzentration in den Oberflächenschichten des Glases zum Verschwinden gebracht worden war. Es ist auch leicht zu erkennen, daß ein bestimmtes Ausmaß an Oberflächendesalkalisierung ausgedrückt werden kann als die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration einen Wert von beispielsweise 50% hat und daß unter ähnlichen Bedingungen wegen der ähnlichen Ionenpopulationsverteilungen in bereits bekannten desalkalisierten Gläsern, wie aus dem ähnlichen Verlauf der Kurven von Natriumionenkonzentrationen gegen Tiefe ersichtlich, der Vorteil jedes Typs von bekanntem desalkalisiertem Glas mit einer bestimmten 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe innerhalb einer ähnlichen Zeitspanne verloren geht.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, desalkalisiertes Tafelglas anzugeben, das sich durch neue Eigenschaften auszeichnet und in dem die Vorteile der Desalkalisierung über eine längere Zeitspanne beibehalten werden, als dies bei bisher bekanntem desalkalisiertem Glas der gleichen Grundzusammensetzung, das bis zu gleichen 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe desalkalisiert und unter ähnlichen Bedingungen gehalten wurde, der Fall ist.

Erfindungsgemäß wird desalkalisiertes Tafelglas geschaffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß über mindestens einen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% der maximalen Natriumionenkonzentration des Glases beträgt, mindestens das Zweifache der Tiefe ausmacht, bei der die Natriumionenkonzentration 50% dieser maximalen Konzentration beträgt, und daß die Natriumionenkonzentration bei einer Tiefe von 50 nm nicht mehr als 50% dieser maximalen Konzentration beträgt.

Desalkalisiertes Glas gemäß vorliegender Erfindung behält die Vorteile der Desalkalisierung über einen längeren Zeitraum bei als bisher bekanntes desalkalisiertes Tafelglas der gleichen Grundzusammensetzung, das auf die gleiche 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe desalkalisiert und unter ähnlichen Bedingungen gehalten wurde. Diese verbesserte Beibehaltung der Vorzüge der Desalkalisierung ist der größeren Tiefe zuzuschreiben, bis zu der das Glas von Alkalimetallionen erschöpfend befreit wurde. Für eine gegebene 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe ist die 90%-Natriumionenkonzentrationstiefe, bei der eindeutig eine 10%ige Freiheit von Natriumionen vorliegt, größer als dies bisher erreichbar war. Dies führt seinerseits zu einer Erhöhung der mittleren Länge des Ionenwanderungsweges, der für das Glas erforderlich ist, um in einen Zustand zurückzukehren, bei dem nahe von dessen Oberfläche eine bestimmte Alkalimetallionenpopulationsverteilung herrscht, die dem Gleichgewichtszustand nahekommt.

Wegen des größeren Abstands zwischen den 50%- und 90%-Natriumionenkonzentrationstiefen ist ferner der mittlere Ionenpopulationsgradient zwischen diesen Tiefen niedriger im erfindungsgemäßen Tafelglas als in bisher bekanntem desalkalisiertem Glas und wegen dieses niedrigeren Gradienten ist die Tendenz gegenüber Ionenwanderung von sich aus vermindert. Es ist somit nicht nur der mittlere Wanderweg länger, sondern auch die mittlere Wandergeschwindigkeit geringer.

Ein weiterer Vorteil eines derartigen desalkalisierten Tafelglases liegt darin begründet, daß es rasch und wirtschaftlich herstellbar ist. Insbesondere ergibt vorliegende Erfindung einen wirtschaftlichen Vorteil gegenüber der Verwendung von alkaliarmem Glas und gegenüber dem Beschichten mit Siliciumdioxid, auf welche Möglichkeiten oben hingewiesen wurde, und die erhaltenen Ergebnisse sind ausreichend, um eine merkliche Schädigung eines eine Tafel aus derartigem desalkalisiertem Glas enthaltenen Produkts für einen Zeitraum hinauszuschieben, der mit der zu erwartenden nützlichen Lebensdauer von Produkten dieses Typs zumindest im richtigen Verhältnis steht.

Die erfindungsgemäß erzielbaren Vorteile für eine gegebene 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe sind deshalb größer, weil die Alkalimetallionenpopulation der Oberflächenschichten des Glases völlig fehlt und weil der mittlere Ionenpopulationsgradient vermindert ist. Für eine gegebene 50%-Natriumionenkonzentrationstiefe ist ein Indikator für eine derartige Freiheit von Alkalimetallionenpopulation und einen solchen Gradient die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% beträgt.

Demzufolge beträgt gemäß bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung über mindestens diesen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% der maximalen Konzentration ausmacht, das mindestens 2,1fache, vorzugsweise das mindestens 2,5fache und optimalerweise das mindestens 3fache der Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 50% der maximalen Konzentration beträgt. Jedes dieser Merkmale fördert eine größere Erschöpfung der Natriumionenpopulation und einen niedrigeren Natriumionenpopulationsgradienten zwischen den 50%- und 90%-Natriumionenkonzentrationstiefen.

Ein weiterer Indikator für die Alkalimetallionen-Populationserschöpfung und den Gradient ist durch das Verhältnis zwischen der Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 80% und der Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% beträgt, gegeben. Würde die Natriumionenkonzentration linear mit der Tiefe bis zu einer 90%-Natriumionenkonzentration entsprechenden Tiefe ansteigen, so wäre zu erwarten, daß die 90%-Natriumionenkonzentrationstiefe das 1,125fache der 80%-Natriumionenkonzentrationstiefe beträgt. In bisher bekannten desalkalisierten Gläsern wurden Faktoren, die einen so hohen Wert wie 1,15 oder 1,16 haben, erzielt. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen vorliegender Erfindung beträgt über mindestens den angegebenen Teil der Oberfläche des Glases die Tiefe, bei der die Natriumionenkonzentration 90% der maximalen Konzentration ausmacht, mindestens das 1,2fache, vorzugsweise mindestens das 1,3fache und optimaler Weise mindestens das 1,5fache der Tiefe, bei der die Natriumkonzentration 80% dieser maximalen Konzentration beträgt. Jedes dieser Merkmale fördert eine größere Natriumionenpopulationserschöpfung und einen niedrigeren Natriumionenpo-

pulationsgradient zwischen den 80%- und 90%-Natriumionenkonzentrationstiefen.

Die durch die Desalkalisierung von Glas erzielten Vorteile treten insbesondere dann zu Tage, wenn eine exponierte Oberflächenschicht des Glases einen niedrigen Alkalimetallionengehalt hat. Demzufolge beträgt gemäß den am meisten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung über mindestens den angegebenen Teil der Oberfläche des Glases die Natriumionenkonzentration bei einer Tiefe von 25 nm höchstens 30% der maximalen Konzentration des Glases. Desalkalisiertes Soda-Kalkglas ist von besonderem kommerziellem Vorteil.

Wie oben angegeben, ist das Vorliegen eines hohen Alkaligehalts an der Oberfläche des Glases, das überzogen ist oder überzogen werden soll, von Nachteil, weil das Vorliegen von derartigem Alkali die Qualität des Überzugs nachteilig beeinflussen kann. Vorliegende Erfindung erstreckt sich auch auf desalkalisiertes Glas des hier beschriebenen Typs, das einen Überzug trägt.

Als Beispiele eines derartigen überzogenen Glasprodukts können Spiegel genannt werden. Es wurde festgestellt, daß es bei der Bildung von Spiegeln unter Verwendung von normalem Soda-Kalkglas wesentlich ist, daß die Versilberungsoperation auf frisch hergestelltem Glas vorgenommen wird. Gelegentlich kam es vor, daß eine 2 bis 3 Tage lange Verzögerung zwischen dem Versand von der Glasherstellungsfabrik zur Versilberungsfabrik eintrat und es wurde gefunden, daß dies zu einem merklichen Qualitätsverlust der erhaltenen Spiegel führte. Dieser Qualitätsverlust wurde der natürlichen Wanderung oder dem Auslaugen von Natriumionen aus dem unbehandelten Soda-Kalkglas aufgrund der Feuchtigkeit, dem dieses beim Transport ausgesetzt war, zugeschrieben, was zu einer stark anhaftenden irisierten Schicht auf dem Glas führte. Die Erfindung umfaßt auch beschichtetes desalkalisiertes Glas des hier definierten Typs, das einen Spiegel bildet. In der Tat ist es so, daß es sich dann, wenn eine wesentliche Verzögerung zwischen der Desalkalisierung des Glases und irgendeiner Weiterverarbeitung, z. B. Versilberung vorkommt, erfindungsgemäß vorgezogen wird, das Glas nicht zu waschen, um die während des Desalkalisierungsprozesses gebildeten Oberflächensalze zu entfernen, bis sich dies als notwendig erweist. Die Oberfläche des Glases kann somit für eine gewisse Zeit im Kontakt mit einer Salzschrift verbleiben, die reich an Alkalimetallionen ist. Es ist überraschend, daß diese Verfahrenspraxis die Herstellung von qualitativ hochwertigen Spiegeln erlaubt.

Die Erfindung betrifft auch andere Produkte, die mit Überzügen versehenes Glas umfassen. Solche Überzüge können nach verschiedenen Techniken, die bei Umgebungstemperatur erfolgen, gebildet werden. Die Überzüge können wahlweise nach einer Vakuumablagerungs- oder anderen Technik gebildet werden, bei der das Glas erhitzt wird, allerdings nicht auf eine zu hohe Temperatur oder für einen zu langen Zeitraum. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß jedes Wiedererhitzen die Ionenmobilität innerhalb des Glases erhöht, was zur Folge hat, daß eine Tendenz für die Wiederherstellung des Ionengleichgewichts besteht. Es ist daher wichtig, daß das Glas nicht auf eine Temperatur wiedererhitzt ist, die größer ist als diejenige, bei der die Desalkalisierung erfolgte.

Die Herstellung des hier definierten, neuen desalkalisierten Tafelglases wurde durch das erfindungsgemäße neue Verfahren zur Desalkalisierung von Glas ermöglicht.

Gemäß vorliegender Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von desalkalisiertem Tafelglas geschaffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Glas stufenweise desalkalisiert wird, wobei in einer Stufe das Glas dadurch desalkalisiert wird, daß es mit saurem Gas eines desalkalisierenden Mediums, während einer Zeitspanne von mindestens 1 min in Kontakt gebracht wird, während sich das Glas bei einer Temperatur von über 400°C befindet und in einer nachfolgenden Stufe das auf diese Weise desalkalisierte Glas dadurch weiter desalkalisiert wird, daß es mit saurem Gas eines desalkalisierenden Mediums mindestens 3 min lang in Kontakt gebracht wird, während die Temperatur des Glases mindestens 50°C unterhalb der Temperatur oder der minimalen Temperatur des Glases während der ersten Stufe liegt und zwischen 400 und 250°C beträgt.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht die wirtschaftliche Herstellung von Glas, dessen Oberfläche einen ausreichend niedrigen Alkaligehalt hat, so daß seine Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse beträchtlich verbessert ist, jedwedes Risiko einer Natriumvergiftung von mit dem Glas in Verbindung stehenden Teilen oder Überzügen stark vermindert ist und/oder die Haftung derartiger Überzüge verbessert ist. Die erzielten Ergebnisse sind ausreichend, um eine merkliche Verschlechterung eines eine Tafel aus solchem desalkalisierten Glas aufweisenden Produkts für einen Zeitraum hinauszuschieben, der zumindest mit der erwarteten nützlichen Lebensdauer von Produkten dieses Typs im Einklang steht. Insbesondere ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren in einfacher Weise, das neue und vorteilhafte desalkalisierte Tafelglas des oben definierten Typs herzustellen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten Vorteile sind den Bedingungen zuzuschreiben, unter denen die Desalkalisierungsbehandlung erfolgt. Das Glas einer desalkalisierenden Atmosphäre auszusetzen, während dessen Temperatur über 400°C beträgt, wie dies während der ersten Stufe der Behandlung der Fall ist, fördert eine rasche Desalkalisierung der Oberfläche dieses Materials; sicherzustellen, daß das Glas in der nachfolgenden Stufe bei einer niedrigeren Temperatur weiter desalkalisiert wird, fördert, wie gefunden wurde, eine spezielle Alkalimetallionenpopulationsverteilung in den unmittelbar unter dieser Oberfläche befindlichen Schichten, die der nachfolgenden Wanderung von Alkalimetallionen vom Inneren des Materials gegen dessen Oberfläche entgegenwirkt, wie in bezug auf das erfindungsgemäße desalkalisierte Glas bereits beschrieben wurde, so daß bei weiterer Kühlung die Oberfläche dieses Glases nicht nur einen geringen sondern auch einen gleichförmig geringen Gehalt an Alkalimetallionen aufweist.

Die Temperatur des Glases und dessen Effekt auf die Geschwindigkeit der Wanderung von Alkalimetallionen in dem Glas ist von besonderer Wichtigkeit für die Art und Weise, in der die Erfindung am besten durchgeführt wird.

Eine hohe Temperatur fördert die rasche Entfernung von Ionen von der Oberfläche des Glases, wie oben beschrieben, sie fördert jedoch gleichzeitig eine rasche Wanderung von Ionen vom Inneren des Glases zu dessen Oberflächenschichten, da die Alkalimetallionenpopulation des Glases ein Gleichgewicht anstrebt. Es ist wesent-

lich, daß sich das Glas während der oder den nachfolgenden Stufen, in denen es der desalkalisierenden Atmosphäre ausgesetzt wird, bei einer niedrigeren Temperatur befindet, als dies während der ersten Stufe der Fall war. Beim Abfall der Temperatur des Glases verlangsamt sich die Ionenwanderung innerhalb des Glases und demzufolge bewegen sich die Alkalimetallionen vom Inneren des Glases nicht so schnell in die Oberflächenschichten des Glases. Wenn diese Oberflächenschichten der desalkalisierenden Atmosphäre während einer solchen Abkühlung ausgesetzt werden, dauert die Entfernung von Alkalimetallionen von den Oberflächenschichten des Glases an, so daß diese desalkalisiert bleiben. Aus einem ähnlichen Grunde ist es wünschenswert, das Glas ziemlich rasch abkühlen zu lassen, sobald es nicht länger der desalkalisierenden Atmosphäre ausgesetzt ist. Wie jedoch ersichtlich, ist das Glas, wenn es rasch gekühlt wird, umso weniger gegenüber thermischem Schock empfindlich, je niedriger die Temperatur ist, bei der eine solche rasche Kühlung beginnt, und es erweist sich daher als wünschenswert, eine solche ziemlich rasche Kühlung so lange hinauszuschieben, bis sich das Glas bei einer ausreichend niedrigen Temperatur befindet, so daß es dadurch keine unangemessenen Spannungen erfährt.

Es ist notwendig, das Glas bis zu einer großen Tiefe zu desalkalisieren, um ihm eine beträchtliche Verbesserung bezüglich Wetterfestigkeit und anderer Eigenschaften des Glases zu verleihen. Es wurde festgestellt, daß die Oberflächenschicht des Glases, die relativ arm an Alkaliionen am Ende der angegebenen Desalkalisierungsbehandlung ist, nur einige hundert Nanometer dick zu sein braucht; in einer Tiefe von 500 nm kann die Zusammensetzung des glasartigen Materials praktisch unbeeinflusst sein durch die Desalkalisierungsbehandlung.

In der Tat richteten sich die ursprünglichen Untersuchungen nicht so sehr auf die Schaffung eines neuen desalkalisierten Glases mit den oben aufgezeigten vorteilhaften Eigenschaften. Dies ergab sich als unerwartete Dreingabe. Das Ziel war vielmehr die Ausarbeitung eines bequemeren und wirtschaftlicheren Verfahrens zur Herstellung von desalkalisiertem Tafelglas als bisher zur Verfügung stand. Dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Erkenntnis zugrunde, daß eine befriedigende Desalkalisierung von Glas recht rasch erzielbar ist. Dieses Verfahren ist sehr viel bequemer vom Standpunkt der Produktion und es ist auch wirtschaftlicher als bekannte Desalkalisierungsverfahren, da es die beim Erhitzen des Glases anfallenden Kosten zu reduzieren erlaubt.

Wenn das Glas der Desalkalisierungsatmosphäre bei sehr hohen Temperaturen in für die Desalkalisierung bei niedrigeren Temperaturen geeigneten Konzentration ausgesetzt wird, kann das Glas solchen Angriffen unterliegen, daß seine optische Qualität und sein Finish leicht verschlechtert werden kann. Wenn eine hohe optische Qualität des Produktes von besonderer Wichtigkeit ist, erweist es sich daher als wünschenswert, bei niedrigerer Temperatur zu desalkalisieren und es ist vorteilhaft, daß die maximale Temperatur des Glases während der ersten Verfahrensstufe unter 500°C liegt.

Das Ausmaß der Desalkalisierung hängt unter anderem von der Temperatur des Glases ab, wenn dieses dem sauren Gas ausgesetzt wird. Es wird bevorzugt, daß das Glas der desalkalisierenden Atmosphäre während einer Zeitspanne ausgesetzt wird, während welcher dessen Temperatur mindestens 450°C beträgt. Eine derartige hohe Temperatur fördert die rasche Wanderung von Alkalimetallionen innerhalb des Glases und fördert demzufolge auch eine rasche Desalkalisierung.

Vorteilhafterweise wird in der angegebenen nachfolgenden Stufe das Glas dem desalkalisierten Medium während einer Zeitspanne ausgesetzt, während welcher dessen Temperatur zwischen 375 und 300°C liegt. Wie gefunden wurde, verlangsamt sich die Ionenwanderung mit niedrigerer Glasktemperatur und die Einführung dieses Merkmals ergibt einen sehr vorteilhaften Kompromiß zwischen der Rate, mit der Alkaliionen aus der Oberfläche der Glastafel entfernt werden können und der Rate, mit der die Alkaliionenpopulation der Oberflächenschichten des Glases wieder aufgefüllt wird durch Ionenwanderung von den tiefer liegenden Stellen des Glases.

Gemäß den am meisten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird in der nachfolgenden Verfahrensstufe das Glas dem desalkalisierenden Medium während einer Zeitspanne von mindestens 3 min ausgesetzt, während welcher dessen Temperatur unter 350°C liegt. Die Einführung dieses Merkmals ist von besonderem Wert für die Ermöglichung eines hohen Grads an Nettoertrag an Alkaliextraktion von den Oberflächenschichten des Glases.

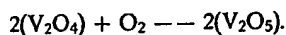
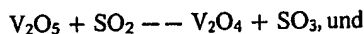
Vorzugsweise wird in der nachfolgenden Verfahrensstufe das Glas dem desalkalisierenden Medium während einer Zeitspanne ausgesetzt, während welcher dessen Temperatur unter 300°C liegt. Die Einführung dieses Merkmals ist auch von Wert für die Zurückhaltung der Wiederauffüllung der Alkaliionenpopulation in der Oberflächenschichten des Glases, und es kann die nachfolgende rasche Abkühlung des Glases erleichtern. Es erweist sich als besonders nützlich, wenn das Glas allmählich gekühlt oder abkühlen gelassen wird von seiner maximalen Temperatur während der ersten Stufe bis zum Ende der nachfolgenden Stufe, und wahlweise oder zusätzlich wird es bevorzugt, das Glas dem desalkalisierenden Medium vom Beginn der ersten Stufe an bis zum Ende der nachfolgenden Stufe kontinuierlich auszusetzen. Die Einführung eines dieser Merkmale oder beider fördert die Ausbildung einer Alkaliionenpopulationsverteilung in den Oberflächenschichten des Glases, die sich als besonders vorteilhaft für die Beibehaltung der Vorteile der Desalkalisierung für eine lange Zeitspanne erweist.

Vorteilhafterweise ist das in der nachfolgenden Stufe verwendete saure Gas das gleiche saure Gas wie das in der ersten Stufe verwendete, wobei es aber in einem konzentrierteren desalkalisierenden Medium vorliegt. Die Einführung dieses Merkmals ist von besonderer praktischer Bedeutung. Es erfolgt eine relativ rasche Entfernung von Alkalimetallionen aus der Oberfläche des Glases bei höherer Temperatur, doch ebenso findet eine relativ rasche Wanderung von Alkalimetallionen vom Inneren der Glastafel zu deren Oberflächen statt. Das Exponieren des Glases dem sauren Gas bei der höheren Temperatur präpariert das Glas durch Initiierung der Entfernung der Alkalimetallionen und dient als Vorbereitung für eine fortgesetzte Entfernung dieser Ionen durch

größere Mengen des sauren Gases bei einer niedrigeren Temperatur, bei welcher die Wanderung aus dem Inneren viel weniger rasch erfolgt. Auf diese Weise kann eine beträchtliche Verminderung der Alkalimetallionenkonzentration in den Oberflächenschichten des Glases erzielt und eingefroren werden, was zu einer höchst vorteilhaften Alkalimetallionenpopulationsverteilung in den Oberflächenschichten des Glases führt.

Es gibt eine Reihe von sauren Gasen, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbar sind. Unter diesen Gasen kann HCl genannt werden. Die Verwendung von Chlorwasserstoffsäuregas bringt jedoch in der Regel ernsthafte Handhabungsprobleme mit sich und es führt auch zu einem schwerwiegenden Verschleiß der Kammer, in der die Desalkalisierung erfolgt, und es wird daher bevorzugt, daß das saure Gas Schwefeltrioxid umfaßt. Zugegebenermaßen ist Schwefeltrioxid selbst nicht leicht zu handhaben, doch hat es den Vorteil, daß es in situ erzeugt werden kann. Vorzugsweise wird das Schwefeltrioxid in das desalkalisierende Medium durch Leiten von Schwefeldioxid über einen oxidationsfördernden Katalysator unter oxidierenden Bedingungen eingeführt. Schwefeldioxid ist relativ weniger schädlich als das Trioxid. Vanadiumpentoxid ist ein sehr geeigneter Katalysator zur Förderung der Oxidation von Schwefeldioxid und dessen Einsatz für diesen Zweck wird bevorzugt.

In der Tat sind die Reaktionen, die während der Oxidation des Schwefeldioxids abzulaufen scheinen, die folgenden:



Es ist ersichtlich, daß für eine kontinuierliche Operation ohne Ersatz des Katalysators die zweite Reaktion so schnell wie die erste ablaufen muß. Die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion wird gefördert, wenn die Reaktion bei erhöhter Temperatur in einem Überschuß von Sauerstoff stattfindet.

Vorteilhafterweise wird daher das Schwefeldioxid über einen oxidationsfördernden Katalysator in solcher Weise geleitet, daß die Oxidation bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt. Dies fördert die Oxidation des Schwefeldioxids und ermöglicht es tatsächlich, daß 90% oder mehr des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid umgewandelt werden. Ferner wird es bevorzugt, daß Schwefeldioxid über einen derartigen oxidationsfördernden Katalysator im Gemisch mit einem Überschuß an Luft geleitet wird, wobei die Luft in einer Menge vorliegt, die mindestens das 3fache (und vorzugsweise mindestens das 5fache) derjenigen beträgt, die stöchiometrisch für die vollständige Oxidation des Schwefeldioxids notwendig ist. Die Verwendung eines derartigen Überschusses an Luft als Trägergas trägt dazu bei, daß nicht nur die Oxidation gefördert wird, sondern sie ergibt auch eine bessere und gleichförmigere Verteilung des Schwefeltrioxids in der Atmosphäre der Desalkalisierungskammer.

Wenn Glas durch Schwefeltrioxid angegriffen wird, bildet sich ein dünner Film aus Natriumsulfat, bekannt als Sulfatbelag, an der Glasoberfläche. Wenn die Reaktion mit dem Glas zu kräftig ist, kann dies zu einer unregelmäßigen Oberflächenbehandlung führen und damit Anlaß zu Oberflächendefekten in dem Glas geben. Ferner bildet der Sulfatbelag selbst eine Barriere gegen eine weitere Reaktion zwischen dem Schwefeltrioxid und dem Glas.

Vorteilhafterweise enthält daher das saure Gas eine organische Fluorverbindung, die sich zersetzt unter Freisetzung von Fluorionen bei der Temperatur des Bandes im Bereich der Kammer, wo es eingeführt wird. Es wurde gefunden, daß dies die Bildung von Sulfatbelag verhindert.

Zur wirksamsten Desalkalisierung beträgt die Zeitspanne, zwischen der das Glas dem desalkalisierenden Medium das erste und letzte Mal exponiert wird, mindestens 10 min, was eine bevorzugte Ausführungsform darstellt.

Vorliegende Erfindung kann mit Vorteil dafür eingesetzt werden, die Oberflächen einer Tafel aus einem Glas mit speziell niedrigem Alkaligehalt zu desalkalisieren, doch wird zur Zeit davon ausgegangen, daß die Erfindung die größten Vorteile erbringt, wenn das behandelte Glas ein Soda-Kalkglas ist, z. B. ein Glas, das mindestens 8% Alkali, berechnet als Gew.-% Natriumoxid in dem Glas, enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die chargenweise Desalkalisierung von Tafeln von Glas. Wahlweise kann die Dealkalisierungsbehandlung auf einem Glasband, das durch einen Anlaßofen geleitet wird, durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung ist ebenso anwendbar auf die Behandlung von Glas, das durch den wohlbekannten Flotationsprozeß gebildet wird, und auf die Behandlung von Glas, das kontinuierlich nach oben gezogen wurde aus einem Bad von schmelzflüssigem Glas in einer Ziehkammer.

Die Anwendung vorliegender Erfindung ist besonders dafür geeignet, verbesserte Eigenschaften reaktiv dünnem Tafelglas zu verleihen.

Die Erfindung erstreckt sich auf desalkalisiertes Tafelglas, das nach einem der angegebenen Methoden hergestellt wurde, und sie umfaßt jedes Produkt, das eine Tafel aus desalkalisiertem Glas des oben definierten Typs enthält, sowie jedes Produkt, das durch Aufbringung eines Überzugs auf eine Tafel aus desalkalisiertem Glas des oben angegebenen Typs gebildet ist.

Die Erfindung wird im folgenden detaillierter durch spezielle praktische Beispiele und unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung beschrieben, in der darstellen:

Fig. 1 bis 3 drei Ausführungsformen von Behandlungskammern für die Durchführung einer Desalkalisierungsbehandlung gemäß vorliegender Erfindung und

Fig. 4 bis 7 Kurven, die den Natriumgehalt in Oberflächenschichten von Tafeln von desalkalisiertem Glas wiedergeben.



## Beispiel 1 (Fig. 1 und 4)

In Fig. 1 ist eine Vielzahl von Glastafeln 1 gezeigt, die durch Zangen 2 festgehalten werden in einer heizbaren Kammer 3, die mit Gaseinlaßöffnungen 4 zur chargenweisen Desalkalisierung ausgestattet ist. Gasauslaßöffnungen sind ebenfalls vorgesehen.

Zur Erleichterung der Handhabung des sauren Gases weist vorzugsweise jede Zuführleitung für saures Gas einen Katalysator für die in situ-Oxidation von Schwefeldioxid auf. Ferner weist vorzugsweise jeder derartige Leitung Heizvorrichtungen auf, so daß die darin herrschende Temperatur bei einem Wert von mindestens 400°C gehalten werden kann, um eine solche Oxidation zu fördern.

Gemäß einem speziellen praktischen Beispiel wurden 2 mm dicke Tafeln von gezogenem Soda-Kalkglas mit einem Alkalimetallgehalt von 12 bis 14%, berechnet als Gew.-% Natriumoxid in dem Glas, in die Kammer 1 eingebracht, die auf eine Temperatur von 490°C erhitzt wurde. Ein Gemisch von 5 l/h Schwefeldioxid und 1000 l/h Luft wurde in die Einlaßöffnungen für saures Gas eingespeist (das stöchiometrische Erfordernis zur Oxidation von 1 l Schwefeldioxid beträgt etwa 2,5 l Luft). Das Glas wurde abkühlen gelassen mit einer Rate von 15°C/min, und sobald das Glas auf 370°C abgekühlt war, wurde die Rate, mit der das Schwefeldioxid in die Kammer 1 eingespeist wurde, auf 40 bis 50 l/h in zwischen 1000 und 2000 l/h Luft erhöht. Das Glas wurde mit derselben Rate weiter abkühlen gelassen auf 320°C, worauf die Rate der Einspeisung von Schwefeldioxid auf zwischen 70 und 80 l/h Schwefeldioxid in einem Überschuß von Luft erhöht wurde. Jede Einlaßleitung enthielt Vanadiumpentoxid als Katalysator, um die Oxidation des Schwefeldioxids zu fördern. Die Leitungen wurden auf eine Temperatur von über 400°C erhitzt, so daß in jeder Leitung über 90% des Schwefeldioxids oxidiert wurden. Die Einleitung von Schwefeldioxid wurde gestoppt, bevor die Glastemperatur auf 250°C fiel. Die Tafeln wurden der sauren Atmosphäre in der Kammer während einer Zeitspanne von über 10 min ausgesetzt.

Das auf diese Weise desalkalisierte Glas wurde sodann zwei Tests unterworfen, einem Schleiertest und einem Auslaugtest, und die Ergebnisse wurden mit denjenigen verglichen, die mit einer Glasprobe der gleichen Zusammensetzung, die unbehandelt war, erhalten wurden.

Der Schleiertest bestand darin, das Glas einer zyklischen Temperaturänderung von 45 auf 55°C und zurück auf 45°C mit 24 Zyklen pro Tag in einer Atmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 99% zu unterwerfen. Das unbehandelte Soda-Kalkglas zeigte Irisation nach 2 bis 3 Tagen. Die Probe aus desalkalisiertem Glas zeigte keine Irisation bis zu einem Zeitpunkt nach Ablauf von 17 Tagen.

Im Auslaugtest wurde die Glasprobe 30 min in Wasser bei einer Temperatur von 86°C eingetaucht und das Wasser wurde sodann auf seinen Natriumgehalt analysiert. Es wurde gefunden, daß aus dem unbehandelten Glas mehr als 5 mg Natrium vom Glas pro m<sup>2</sup> Oberfläche extrahiert worden waren. Aus dem desalkalisierten Glas wurden nur 0,3 mg Natrium pro m<sup>2</sup> Oberfläche extrahiert.

Das Ergebnis des Auslaugtests läßt erkennen, daß die durch Anwendung der vorliegenden Erfindung erzielbare Desalkalisierung sehr effektiv ist.

Gemäß einer Abwandlung dieses Beispiels wurde ein Fluor enthaltendes Gas, nämlich Difluorethan oder Tetrafluormethan, mit dem durch die Zuführleitungen eingeführten Schwefeldioxid in einer Menge von 10 Vol.-% SO<sub>2</sub> vermischt. Jedes dieser Gase zersetzte sich unter Freisetzung von Fluorionen, was zu einer Verminderung der Bildung von Sulfatbelag auf den Oberflächen des Glases führt.

Die Alkalimetallionenpopulationverteilung in den Oberflächenschichten des erhaltenen Produktes wurde nach einer bekannten Technik gemessen, gemäß welcher die Glasoberfläche mit Protonen beschossen wird. Die auf diese Weise gemessene Natriumionenkonzentration in verschiedenen Tiefen wird als Prozentgehalt der maximalen Natriumionenkonzentration graphisch gegen die Tiefe unterhalb der Oberfläche aufgetragen, wie dies Kurve I in Fig. 4 wiedergibt. Die Kurve X gibt eine ähnliche graphische Auswertung wieder, die aus Tests resultiert, die an Glas der gleichen Zusammensetzung, das nach einer vergleichbaren Technik desalkalisiert worden war, in solcher Weise erhalten wurden, daß die Natriumionenkonzentrationen der beiden Gläser 50% bei der gleichen Tiefe betrug, nämlich etwa 78 nm unterhalb den Oberflächen. Gemäß dieser vergleichbaren Technik wurde das Glas während eines Zeitraums von 45 min bei einer konstanten Temperatur von 280°C unter Verwendung von Schwefeltrioxid mit einer Rate von 90 l/h behandelt. Verschiedene gemessene Ergebnisse ergeben sich aus der folgenden Tabelle 1 für das erfindungsgemäße Glas I und die Vergleichstestprobe X.

Tabelle 1

	Glas I (Bsp. 1)	Glas X
Konzentration bei einer Tiefe von 25 nm	20%	20%
Tiefe bei 50% Konzentration	78 nm	78 nm
Tiefe bei 80% Konzentration	145 nm	130 nm
Tiefe bei 90% Konzentration	250 nm	151 nm
90% Tiefe : 50% Tiefe-Verhältnis	3,20	1,94
90% Tiefe : 80% Tiefe-Verhältnis	1,72	1,16

## Beispiel 2 (Fig. 1 und 5)

Ein Soda-Kalktafelglas 1 mit einem Alkalimetallgehalt von 12 bis 14%, berechnet als Gew.-% Natriumoxid in dem Glas, wurde in der Kammer 3 auf eine Temperatur von 470°C erhitzt und einer desalkalisierenden Atmosphäre für eine Zeitspanne von 3 min ausgesetzt. Das Glas wurde mit einer Rate von 20°C pro min

abgekühlt und bei einer Temperatur von 350°C während einer Zeitspanne von 6 min gehalten. Die desalkalisierende Atmosphäre wurde aufrechterhalten durch Einführung von Schwefeltrioxid in die Kammer mit einer Rate von 20 l/h. Nach der Behandlung wurde die Netto-Entfernung in der Oberfläche des Glases mit Hilfe einer Röntgenstrahl-Fluoreszenztechnik gemessen und es wurde gefunden, daß sie (ausgedrückt als extrahierte Natriumionen) 19 mg/m<sup>2</sup> betrug. Die Natriumsalze, die von der Oberfläche des Glases nach der Behandlung entfernt worden waren, entsprachen einer Menge von 31 mg Na<sup>+</sup> pro m<sup>2</sup>, was einen hohen Grad von in die Tiefe gehender Desalkalisierung anzeigt. Die Alkalimetallionenpopulationsverteilung in den Oberflächenschichten des erhaltenen Produktes wurden durch Protonenbeschuß gemessen und die Ergebnisse wurden in der graphischen Auswertung als Prozentgehalt der maximalen Natriumionenkonzentration gegen die Tiefe unterhalb der Oberfläche als Kurve I in Fig. 5 aufgetragen. Kurve X gibt eine ähnliche graphische Auswertung wieder, die aus Tests resultiert, die an Glas der gleichen Zusammensetzung durchgeführt wurden, welches durch Vorerhitzen auf 280°C desalkalisiert und 70 min lang einer desalkalisierenden Atmosphäre ausgesetzt worden war, die durch Einführung von Schwefeltrioxid mit einer Rate von 90 l/h aufrechterhalten wurde. Nach dieser vergleichenden Behandlung wurde die Netto-Natriumentfernung in der Oberfläche des Glases durch eine Röntgen-Fluoreszenztechnik gemessen und es wurde gefunden, daß sie (ausgedrückt als extrahierte Natriumionen) 22 mg/m<sup>2</sup> betrug. Die aus der Oberfläche des Glases nach der Behandlung entfernten Natriumsalze entsprachen einer Menge von 22 mg Na<sup>+</sup> pro m<sup>2</sup>, was eine schlechte in die Tiefe gehende Desalkalisierung anzeigt. Verschiedene gemessene Ergebnisse ergeben sich aus der folgenden Tabelle 2 für das erfindungsgemäße Glas I und die Vergleichstestprobe X.

Tabelle 2

	Glas I (Bsp. 2)	Glas X
Konzentration bei einer Tiefe von 25 nm	26%	11%
Tiefe bei 50% Konzentration	58 nm	112 nm
Tiefe bei 80% Konzentration	152 nm	130 nm
Tiefe bei 90% Konzentration	235 nm	180 nm
90% Tiefe : 50% Tiefe-Verhältnis	4,05	1,85
90% Tiefe : 80% Tiefe-Verhältnis	1,54	1,15

Das auf diese Weise desalkalisierte Glas wurde sodann zwei Tests unterworfen, einem Schleiertest und einem Auslaugtest, und die Ergebnisse wurden miteinander verglichen.

Die Ergebnisse dieser Tests waren weitgehend ähnlich, doch es muß berücksichtigt werden, daß die Vergleichsprobe einer sehr viel längeren Desalkalisierungsbehandlung unter Verwendung einer sehr viel größeren Menge an Desalkalisierungsmedium unterworfen worden war und daß deren 50% Konzentrationstiefe fast doppelt so groß ist wie diejenige des gemäß diesem Beispiel desalkalisierten Glas.

Das Ergebnis des Auslaugtests zeigte, daß die durch Anwendung vorliegender Erfindung bewirkte Desalkalisierung sehr effektiv ist.

## Beispiel 3 (Fig. 2)

Fig. 2 zeigte eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen stufenweisen Verfahrens zur Desalkalisierung von Tafelglas. Die wiederum mit 1 bezeichneten Glastafeln werden wiederum durch Zangen 2 gehalten, doch sind in diesem Falle die Zangen 2 zum Transport längs einer Schiene 5 in solcher Weise montiert, daß sie durch eine Hochtemperaturkammer 6 eine erste Behandlungsstufe und eine bei niedrigerer Temperatur gehaltene Kammer 7 für eine nachfolgende Behandlungsstufe bewegt werden können. Die beiden Kammern haben Einlaß- bzw. Auslaßtüren 8, 9, 10 und 11, um eine solche Bewegung zu ermöglichen und sie sind wiederum mit Gaseinlaßöffnungen 4 und Gasauslaßöffnungen versehen.

Gemäß einem speziellen praktischen Beispiel wurden 2 mm dicke Tafeln von gezogenem Soda-Kalkglas, vorerhitzt auf 470°C in die erste Kammer 6 geleitet, die auf dieser Temperatur gehalten wurde. Ein Gemisch aus etwa 20 l/h Schwefeldioxid und 1000 l/h Luft wurde in die Kammer durch die Einlaßleitungen, welche Vanadiumpentoxid als Katalysator zur Förderung der Oxidation des Schwefeldioxids enthielten, eingespeist und in der Tat wurde mehr als 90% des Schwefeldioxids oxidiert (das stöchiometrische Erfordernis zur Oxidation von 1 l Schwefeldioxid beträgt etwa 2,5 l Luft). Das Glas blieb in dieser Kammer während eines Zeitraums von mehr als 1 min und danach wurde es in die zweite Kammer 7 überführt, welche bei einer Temperatur von 340°C gehalten wurde. Ein Gemisch aus zwischen 50 und 60 l/h Schwefeldioxid und zwischen 1000 und 2000 l Luft wurde in diese zweite Kammer eingespeist. Das Glas wurde der sauren Atmosphäre in der zweiten Kammer während einer Gesamtzeit von über 10 min ausgesetzt.

Das auf diese Weise desalkalisierte Glas wurde sodann zwei Tests unterworfen, einem Schleiertest und einem Auslaugtest und die Ergebnisse wurden mit denjenigen verglichen, die mit einer Probe von Glas der gleichen Zusammensetzung, die unbehandelt war, erhalten wurde.

Der Schleiertest bestand darin, das Glas einer zyklischen Temperaturänderung von 45°C auf 55°C und zurück auf 45°C auszusetzen, 24 Zyklen pro Tag, in einer Atmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 99%. Das unbehandelte Soda-Kalkglas zeigte Irisation nach 2 bis 3 Tagen. Die Probe aus desalkalisiertem Glas zeigte keine Irisation, bevor etwa 19 Tage vergangen waren.

Im Auslaugtest wurden die Glasproben 30 min lang in Wasser einer Temperatur von 86°C eingetaucht und

das Wasser wurde sodann auf dessen Natriumgehalt analysiert. Es wurde gefunden, daß aus dem unbehandelten Glas mehr als 5 mg Natrium aus dem Glas pro m<sup>2</sup> Oberfläche extrahiert worden waren. Aus dem desalkalisierten Glas wurde nur etwa 1 mg Natrium pro m<sup>2</sup> Oberflächenbereich extrahiert.

Das Ergebnis des Auslaugtests zeigt, daß die durch Anwendung der vorliegenden Erfindung erzielte Desalkalisierung sehr effektiv ist.

Gemäß einer Abänderung dieses Beispiels wurde ein fluorhaltiges Gas, nämlich Difluoroethan oder Tetrafluormethan, mit dem durch die Einlaßleitungen eingespeisten Schwefeldioxid in einer Menge von 10 Vol.-% vermischt. Jedes dieser Gase zersetzte sich unter Freisetzung von Fluorionen, die dazu tendierten, die Bildung von Sulfatbelag auf den Oberflächen der Tafeln zu vermindern.

#### Beispiel 4 (Fig. 3 und 6)

Fig. 3 zeigt einen horizontalen Tunnel 12 zur Verwendung in einem kontinuierlichen Verfahren zur Desalkalisierung von Glastafeln. Die Glastafeln 13 werden durch den Tunnel 12 transportiert, während sie auf Förderrollen 14 getragen werden. Der Tunnel 12 enthält drei Gasablaßöffnungen 15, 16, 17, die in klarem Abstand unterhalb des Niveaus der Tafeln 13 angeordnet sind.

Ein weiteres spezielles praktisches Beispiel dient der Erläuterung der Desalkalisierung von Tafeln von Soda-Kalkglas mit einem Alkalimetallgehalt von 12 bis 14%, berechnet als Gew.-% Natriumoxid in dem Glas. Die Tafeln bestanden aus gezogenem Glas und wurden durch den gezeigten Tunnel mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 m/min geleitet. Ein Gemisch aus 5 l/h Schwefeldioxid und einem Überschuß an Luft wurde der ersten Abblaßleitung 15 zugeführt, wo die Glasktemperatur 470°C betrug. Ein ähnliches Gemisch wurde mit der gleichen Rate durch die zweite Abblaßleitung 16 eingespeist, wo die Glasktemperatur 350°C betrug und ein Gemisch aus 74 l/h Schwefeldioxid und einem Überschuß an Luft wurde zu der dritten Abblaßleitung 17 für saures Gas geschickt, wo die Glasktemperatur 300°C. Jede Leitung enthielt Vanadiumpentoxid als Katalysator zur Förderung der Oxidation des Schwefeldioxids. Die Leitungen 16 und 17 wurden auf eine Temperatur von über 400°C erhitzt, um die Oxidationsreaktionen zu fördern. Das Glas wurde der sauren Atmosphäre in dem Tunnel während einer Zeitspanne von über 10 min ausgesetzt.

Es wurde gefunden, daß diese Behandlung zu einer Entfernung von 23 mg/m<sup>2</sup> Natrium von der Oberfläche des Glases führte.

Dies stellte eine hochwirksame Desalkalisierungsbehandlung dar.

Der Natriumgehalt der Oberflächenschichten einer Tafel des Glases wurde durch eine Kernresonanztechnik gemessen und die Ergebnisse werden von der Kurve der Fig. 6 wiedergegeben, in der die Abszisse die Tiefe unterhalb der Oberfläche des Glases in Nanometern und die Ordinate den Anteil des ursprünglichen Natriums, das in dem Glas verbleibt, wiedergeben. Es ist ersichtlich, daß an der Oberfläche praktisch das gesamte Natrium entfernt worden war, während in einer Tiefe von 100 nm über 50% des ursprünglichen Natriums in dem Glas verbleibt, und bei einer Tiefe von mehr als 400 nm der Natriumgehalt des Glases praktisch unbeeinflusst ist.

Verschiedene gemessene Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Glas gem. Bsp. 4
Konzentration bei einer Tiefe von 25 nm	24%
Tiefe bei 50% Konzentration	70 nm
Tiefe bei 80% Konzentration	154 nm
Tiefe bei 90% Konzentration	205 nm
90% Tiefe : 50% Tiefe-Verhältnis	2,92
90% Tiefe : 80% Tiefe-Verhältnis	1,33

#### Beispiel 5 (Fig. 3 und 7)

Gemäß einer Abänderung des Beispiels 4 wurden die Beschickungsraten des Schwefeldioxid-Luftgemisches durch die zweite und dritte Abblaßleitung für saures Gas (16 bzw. 17) jeweils geändert auf 46 l/h Schwefeldioxid in einem Überschuß von Luft, während alle anderen Bedingungen wie in dem Beispiel angegeben, beibehalten wurden. Es wurde gefunden, daß diese Behandlung zu einer Entfernung von 24 mg/m<sup>2</sup> Natrium von der Oberfläche des Glases führte. Wenn der Natriumgehalt der Oberflächenschichten einer Tafel dieses Glases durch eine Kernresonanztechnik gemessen und die Ergebnisse als eine Kurve graphisch aufgetragen wurden, hatte diese Kurve den in Fig. 7 gezeigten Verlauf.

Verschiedene gemessene Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Glas gem. Bsp. 5
Konzentration bei einer Tiefe von 25 nm	30%
Tiefe bei 50% Konzentration	66 nm
Tiefe bei 80% Konzentration	160 nm
Tiefe bei 90% Konzentration	215 nm
90% Tiefe : 50% Tiefe-Verhältnis	3,25
90% Tiefe : 80% Tiefe-Verhältnis	1,34

Desalkalisiertes Glas in Form des Produktes, das aus dem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Beispiele resultiert, erweist sich als sehr geeignet für eine nachfolgende Beschichtung.

Bei einem derartigen Überzug kann es sich um einen Einzelschichtüberzug oder um einen Mehrschichtenüberzug handeln. Verschiedene Vakuumablagerungstechniken, die im Zusammenhang mit unbehandeltem Glas oder mit Glas spezieller Zusammensetzungen an sich bekannt sind, können angewandt werden, z. B. für die Ablagerung eines Zinnoxid enthaltenden Überzugs. Wahlweise kann das desalkalisierte Glas einer klassischen Versilberungsbehandlung zur Herstellung eines Spiegels unterworfen werden.

In Abänderung jedes der vorstehenden Beispiele wird eine Oberfläche des Glases mit einem pyrolytischen Zinnoxidüberzug versehen vor der Desalkalisierungsbehandlung. Die Desalkalisierungsbehandlung hat einen geringen Einfluß auf die Zinnoxidschicht und beeinflußt nicht die darunter liegende Oberfläche des Glases, doch wird die andere Oberfläche des Glases sehr wirksam gegen Witterungseinflüsse geschützt.

Gemäß Abänderungen der Beispiele 4 und 5 ist der Tunnel 12 als ein Anlaßofen ausgebildet zwischen einer Glasband bildenden Maschine und einer Tafelschneidvorrichtung.

- Leerseite -

3741031

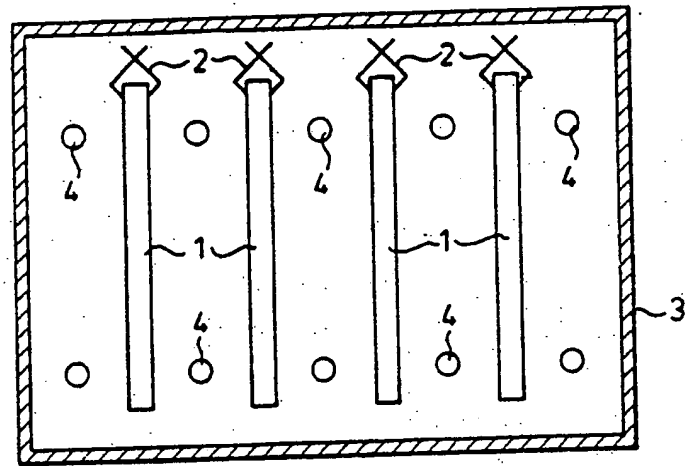


FIG. 1

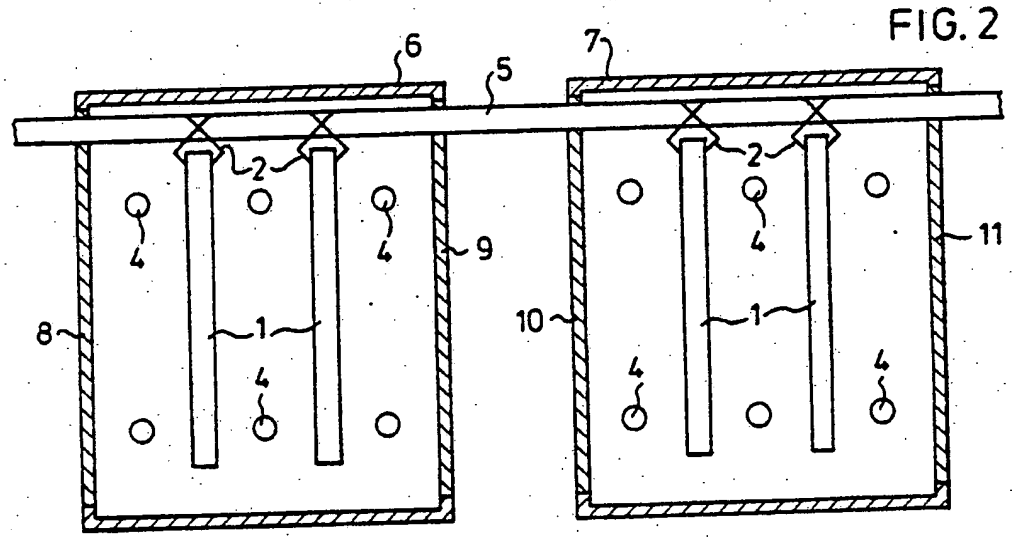


FIG. 2

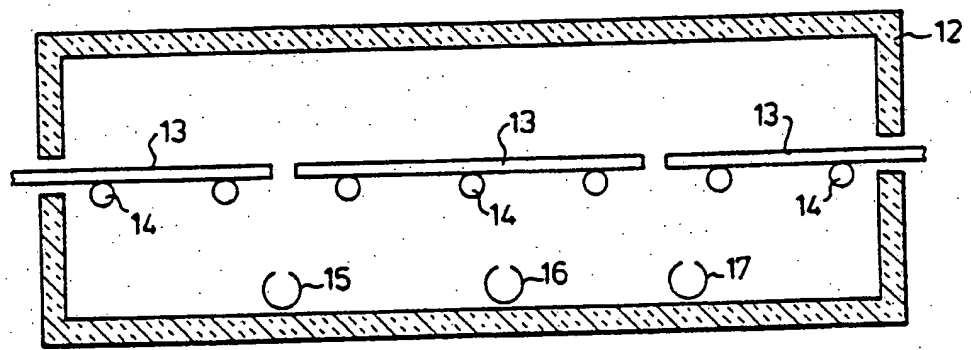


FIG. 3

ORIGINAL INSPECTED

3741031

